Über eine neue Kupfer—Antimon-Verbindung aus der k. k. Hütte zu Brixlegg

von

Carl Hlawatsch.

Aus dem mineralogischen Museum der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Tafel und 12 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Februar 1895).

§. 1. Im October 1892 erhielt ich durch die Güte meines hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. Schrauf, mehrere Stücke einer violetten Speise zur Untersuchung. Dieselbe bestand im Wesentlichen aus Kupfer und Antimon, und war zum Theile in den Hohlräumen der derben Masse in Form von Blättchen auskrystallisirt.

Die erwähnten Stücke entstammen einer in der k. k. Hütte zu Brixlegg in Tirol vorgenommenen Einschmelzung der Fahlerze und waren von Einem Hohen k. k. Ackerbau-Ministerium Herrn Prof. Schrauf durch weiland Hofrath R. v. Friese und durch die k. k. Berg- und Hüttendirection in Brixlegg überlassen worden.

Was das Aussehen dieser Stücke anbelangt, so ist zu bemerken, dass zwischen der derben Masse und den krystallinischen Blättchen ein lockerer, bröseliger Theil sich befindet, der aus wirr durcheinanderliegenden, sehr kleinen Blättchen besteht. Auf diesem sitzen die grösseren Blättchen ohne bestimmte Orientirung auf.

Die beifolgenden Abbildungen dreier Stücke dieser Speise sind nach Photographien der Originale angefertigt (siehe Tafel).

Bei Fig. 1 sehen wir deutlich die lockere, bröselige Masse, auf der die Blättchen in den verschiedensten Lagen aufsitzen,

bei Fig. 2 und 3 hingegen das Auftreten jener Blättchen in Klüften.

Die Originale zu Fig. 1 und 2 standen mir im mineralogischen Museum der Universität Wien zur Verfügung. Fig. 3 stellt den Rest des ursprünglichen Ofenbären dar und befindet sich in Verwahrung der k. k. Hüttenverwaltung zu Brixlegg.

Die Entstehung dieser Speise wird am Schlusse dieser Abhandlung ausführlicher erörtert werden.

§. 2. Eigenschaften und chemische Zusammensetzung der Grundmasse. Die derbe Masse dieser violetten Speise zeigt metallischen Glanz und eine Farbe, die Nr. 22 *f* (violett) der Radde'schen Farbenscala entspricht.

Ihre Härte ist $3^1/_2$, das specifische Gewicht wurde zu 8·603 gefunden.

Im Pulver fand man breitgedrückte Blättchen von gediegenem Blei. Ein angeschliffenes Stück liess auch deutlich die eingeschlossenen Bleikörner erkennen.

Die Farbe des Pulvers stimmt mit 21 *b* (blauviolett, Radde) überein.

Um die Zusammensetzung dieser Grundmasse zu erfahren, wurde eine Analyse (I) derselben ausgeführt und 0·9648 *g* in feingepulvertem Zustande mit Königswasser behandelt.[1] Sie löste sich bis auf unwägbare Spuren kohliger Substanz und gab 0·106 *g* AgCl.

$^2/_5$ der Lösung wurden zur Bestimmung des Schwefels verwendet. Die erhaltene Menge $BaSO_4$ wog 0·0898 *g*.

Der andere Theil der Lösung wurde mit Ammon versetzt und Cu, Pb, Bi, Fe durch Einleitung von H_2S gefällt.

Aus dem Filtrate wurden 0·4835 *g* Sb_2S_3 vermengt mit Schwefel erhalten, durch Oxydirung zu Sb_2O_4 wurde als Mittel wiederholter Bestimmungen 38·29% Sb erhalten. Eine Probe auf As ergab nur unwägbare Spuren.

Die übrigen Metalle wurden nacheinander mit H_2SO_4, Cyankalium und H_2S getrennt und 0·1346 *g* $PbSO_4$, 0·0027 *g*

---

[1] Das Aufschliessen im Chlorstrome wurde wegen der bedeutenden Menge Blei nicht angewendet, da wegen der Flüchtigkeit von $PbCl_2$ eine Trennung ungenau geworden wäre.

Bi_2O_3 und 0·0077 *g* Fe_2O_3 gefunden. Aus den Filtraten wurden nach Vertreibung von Cyan 0·3027 *g* CuO gewonnen.

Es ergibt sich also folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Gerechnet	
	%	auf 100%	aus Formel
Cu	41·73	41·13	41·13
Sb	38·29	37·74	37·79
Pb	15·86	15·63	15·59
Ag	0·83	0·82	0·81
Bi	0·63	0·62	0·62
Fe	0·93	0·92	0·92
S	3·19	3·14	3·14
	101·46	100·00	100·00

Aus diesen Zahlen ergibt sich die complicirte Formel

$$Cu_{870}Sb_{421}Pb_{101}Fe_{22}Ag_{10}Bi_4S_{131}.$$

Schon aus obiger Formel lässt sich ersehen, dass sich Cu : Sb nahezu verhält wie 2 : 1. Desshalb wurde eine Verbindung Cu_2Sb als Grundsubstanz angenommen, die übrigen Bestandtheile als labile Beimengungen betrachtet.

Demnach ergeben sich folgende Gruppen, die sich wie nachstehende Ziffern verhalten.

	Mol.-Ziffer	in Procenten
Cu_2Sb	421	77·60
Cu_2S	14	1·66
FeS	22	1·45
Ag_2S	5	0·93
Bi_2S_3	2	0·76
PbS	84	14·98
Pb	17	2·62

Die Untersuchung der Blättchen führte übrigens zu einem analogen Resultate.

§. 3. Eigenschaften der Blättchen. Die Blättchen, über deren Vorkommen in Drusenräumen der derben Masse bereits gesprochen wurde, zeigen ebenfalls metallischen Glanz und eine Farbe, die Nr. 22 *d* (violett, Radde) am nächsten kommt. Ihr Pulver zeigt dieselbe Farbe, wie das der Grundmasse.

Ihrer Cohärenz nach sind sie sehr spröde; ihre Härte ist $2^1/_2$—3.

Die Dichte wurde mittelst des Pyknometers an 3 *g* möglichst reiner Blättchen bestimmt und ergab als Mittel mehrerer Beobachtungen 8·389. Für reine Substanz ist die Dichte nicht genau bestimmbar, da trotz sorgfältigen Aussuchens keine Blättchen ohne Verunreinigungen zu finden waren.

Eine Bestimmung der Dichte an 11 *g* eines Materiales, welches sich durch starke Besetzung mit Schmelzkugeln, regenerirten Krystallen etc. auszeichnete, ergab 8·683.

Diese bedeutend grössere Dichte gegenüber der an den reineren Blättchen gefundenen lässt schliessen, dass die fremden, parasitischen Körper ein hohes specifisches Gewicht, welches das ihres Wirthes übersteigt, besitzen müssen. Da auch die Grundmasse ein geringeres specifisches Gewicht (8·603) aufweist, als das obige, so enthält sie ebenfalls weniger an jenem schweren Metall, welches die Verunreinigungen ausmacht.

Diese bei der Analyse sowohl, als auch bei der Bestimmung der Dichte sehr störenden fremden Körper bestehen aus zahlreichen Schmelzkugeln, Schmelzhäufchen (siehe Fig. 4 und 5 der Tafel) und secundär gebildeten Krystallen, die an das Blättchen angeschmolzen und nicht lostrennbar sind.

Die Grösse der Schmelzkugeln schwankt zwischen 0·050 bis 1 *mm*. Ihre Häufigkeit ist ungleich und regellos, ohne Verunreinigungen ist aber fast kein einziges Blättchen zu finden.

Häufig bilden die Schmelzmassen auch das Bindemittel, mit dem zwei oder mehrere Blättchen aneinandergekittet sind. Ihren Eigenschaften nach sind sie metallischen Charakters, der sich besonders in ihrer Ductilität zu erkennen gibt.

Die Analyse zeigt, dass die weitaus überwiegende Mehrzahl aus gediegenem Blei besteht. Zu bemerken ist ferner, dass

sich nirgends Tropfen von Kupfer, Antimon oder von der geschmolzenen Grundmasse finden.

§. 4. Analyse der Blättchen mit zahlreichen parasitischen Körpern. Zur quantitativen Analyse wurden von dem Pulver der Substanz, welche zur Bestimmung der Dichte verwendet worden war, 1·0004 *g* genommen. Auch hier hatte ich beim Reiben breitgedrückte Bleistückchen gefunden.

Oberwähnte Menge wurde in Königswasser und Weinsäure gelöst.[1] Bei dieser Analyse wurde nur auf die Gewinnung des Schwefels und des Antimons Rücksicht genommen.

Aus der Lösung wurde mit $BaCl_2$ der S gefällt und 0·0744 *g* $BaSO_4$ erhalten.

Das Filtrat wurde nach Ausfällung von Ba und des Bleies ammoniakalisch gemacht und durch Einleitung von H_2S—Cu, Fe, Bi gefällt.

Aus der Lösung wurde Sb mit HCl als 1·2034 *g* schwerer sulfidischer Niederschlag erhalten. 0·312 *g* hievon oxydirt, ergaben 0·1338 *g* Sb_2O_4, daher in toto 40·73% Sb. Eine Wiederholung ergab 40·67% Sb.

Demnach wurden bei dieser Analyse (II *a*) erhalten

40·70% Sb, 1·02% S.

Zur Bestimmung von Cu, Pb, Fe, Ag, Bi wurde eine neue Analyse (II *b*) durchgeführt.

Gleichzeitig wurde versucht, den Procentsatz des anhaftenden gediegenen Bleies getrennt zu bestimmen.[2] Zu diesem Behufe wurden 1·0008 *g* der Substanz mit mässig verdünnter Essigsäure 8 Stunden unter Luftdurchleitung gekocht. Aus dem Filtrate wurden 0·1785 *g* $PbSO_4$, 0·0743 *g* Cu_2S und 0·1821 *g* Sb_2S_3 erhalten.

Der in Essigsäure ungelöst gebliebene Rückstand wurde in Königswasser gelöst. Die Lösung wurde von AgCl abfiltrirt,

---

[1] Das Pulver der Blättchen mit HCl behandelt, entwickelte in mässiger Menge H_2S.

[2] Die Resultate ergaben, dass diese Trennung nicht genau ist, da auch PbS in Lösung geht. Dies wurde direct bewiesen, indem gepulverter Bleiglanz derselben Behandlung unterzogen wurde. Bereits nach $1^1/_2$-stündigem Kochen liess sich in der Lösung Pb, im abziehenden Luftstrom H_2S nachweisen.

mit Weinsäure versetzt und durch Ammon und H_2S erst Bi, dann Fe, Pb, Cu gefällt und diese weiters getrennt.

AgCl wog 0·0102 *g*, Bi_2O_3 0·0083 *g*, $PbSO_4$ 0·0428 *g*, Fe_2O_3 0·0026 *g*.

Das Kupfer wurde in Schwefelatmosphäre erhitzt und als Cu_2S bestimmt. Dasselbe wog 0·4364 *g*.[1]

Die Resultate dieser Analyse sind also 15·09% Pb, 0·77% Ag, 0·74% Bi, 0·18% Fe und 40·72% Cu.

Mit den Resultaten der Analyse II *a* ergeben sich folgende Procentziffern.

	Gefunden %	Gerechnet auf 100%
Sb	40·70	41·02
Cu	40·72	41·04
Pb	15·09	15·21
Ag	0·77	0·78
Bi	0·74	0·74
Fe	0·18	0·18
S	1·02	1·03
	99·22	100·00

§. 5. Analyse (III) von möglichst gut ausgesuchtem Materiale. Es wurde, um aus einem eventuellen bedeutenden Unterschiede zwischen der Zusammensetzung der reineren und der weniger reinen Blättchen auf die Natur der angeschmolzenen Körper zu schliessen, auch von 0·4064 *g* möglichst gut ausgesuchten Materiales eine Analyse durchgeführt.

Da wegen der geringen Menge der reinen Substanz eine Theilung der Lösung, also auch eine quantitative Schwefelbestimmung nicht möglich war, so wurde versucht, denselben aus der Lebhaftigkeit der Gasentwicklung beim Behandeln mit HCl zu schätzen.

---

[1] Diese Kupferbestimmung wurde im I. chem. Laboratorium bei Herrn Prof. Weidel durch Behandeln im Wasserstoffstrome controlirt und mit den obigen übereinstimmende Resultate erhalten.

Dieselbe war die gleiche, wie beim Lösen unreiner Substanz, daher auch die abgerundete Ziffer von 1% S für die Analyse III nach den Ergebnissen der Analyse II *a* angenommen wurde.

Das weitere Verfahren bei der Analyse III war das gleiche wie bei II.

Es wurden erhalten 0·0022 *g* AgCl, 0·0628 *g* $PbSO_4$, 0·0011 *g* Bi_2O_3, 0·2231 *g* Cu_2S, 0·3244 *g* mit Schwefel gemengtes Sb_2S_3, 0·1392 *g* davon gaben 0·0942 *g* Sb_2O_4. Hieraus ergeben sich die Procentziffern:

	Gefunden %	Gerechnet auf 100%
Cu	43·80	44·42
Sb	42·65	43·25
Pb	10·54	10·69
Ag	0·41	0·42
Bi	0·22	0·22
	97·62	
S	1·00	1·00
		100·00

Eine Verminderung des Bleigehaltes ist also thatsächlich zu erkennen, doch ist sie weit geringer, als dass man den Bleigehalt nur auf Conto der angeschmolzenen Körper setzen könnte.

§. 6. Aufstellung der chemischen Formel für die Blättchen. Die Resultate der Analysen führen zu nachstehenden Molecularverhältnissen. Bei der Gruppirung wurde die Formel Cu_2Sb als Grundlage genommen und für die übrigen Elemente die einfachste Bindungsart gewählt.

In der Tabelle sind die Zahlen für die Analyse II mit gewöhnlichen, die der Analyse III mit fetten Ziffern gedruckt.

Element	Molecularzahl		Verbindung	Molecularzahl		in Procenten	
Cu	4836	**5302**	Cu_2Sb	2418	**2651**	79·97	**86·55**
Sb	2547	**2720**	Ag_2Sb	27	**15**	1·22	**0·67**
Pb	549	**391**	PbSb	102	**54**	4·47	**2·33**
Ag	54	**30**	PbS	216	**238**	6·91	**7·52**
Fe	24	—	FeS	24	—	0·28	—
Bi	27	**8**	Bi	27	**8**	0·75	**0·22**
S	240	**238**	Pb	231	**99**	6·40	**2·71**

Bei Analyse III tritt also die Substanz Cu_2Sb noch mehr in den Vordergrund,[1] als bei Analyse II. Bei beiden Analysen bleibt aber ein verhältnissmässig grosser Theil des Bleies frei, obwohl fast der gesammte Schwefel und das überschüssige Antimon an Blei gebunden wurde.

Dieses freie Blei macht mit einem Theil von PbS und mit dem Wismuth die angeschmolzenen Körper aus. Der grösste Theil des an Schwefel gebundenen Bleies dürfte aber in isomorpher Mischung mit Cu_2Sb vorhanden sein. Gründe für diese Ansicht finden sich in den Erscheinungen, die in §. 3 beschrieben wurden. Ebenso spricht auch das Ergebniss der Analyse des ausgesuchten Materiales (Analyse III) für dieselbe Hypothese.

Ein Vergleich der beiden Analysen[2] ergibt nämlich, wenn man auf Eisen keine Rücksicht nimmt, dass bei dem reineren Materiale der Gehalt an Blei gesunken ist. Von dem Minderbetrage entfällt $^2/_3$ auf freies Blei, $^1/_3$ auf PbSb. PbSb und PbS sind daher nicht bloss in der Verunreinigung, sondern auch in der Hauptsubstanz enthalten.[3]

---

[1] Die Analysen von F. Nekvapil (siehe S. 292) führen ebenfalls zu dem Verhältniss Cu_2Sb.

[2] Siehe oben.

[3] Diese auf chemischem Wege von den Verunreinigungen zu trennen, war nicht möglich. Vergl. Anm. S. 279.

Analoga für die Vertretung des einwerthigen Kupfers durch zweiwerthiges Blei bieten sich in der Gruppe des Kupferglanzes, im Alisonit $(Cu_2, Pb)S$ und Zorgit $(Cu_2, Pb)Se$ dar; für die Vertretung von Cu durch Ag im Strohmeyerit und Jalpait $(Cu_2, Ag_2)S$ und im Eukairit $(Cu_2, Ag_2)Se$.

Für die Vertretung des Schwefels durch Antimon aber finden sich Beispiele in der Gruppe der Kiese.

Die Annahme einer Substanz mit der Formel PbSb wird durch das Vorhandensein von Cu_2Sb gerechtfertigt, da sie in obigen Verhältnissen einen Rückhalt findet.

Ein weiterer Beleg für die Möglichkeit der Formel Cu_2Sb lässt sich auch in den Verhältnissen des Discrasit finden.

Groth[1] gibt diesem nämlich die Formel Ag_2Sb, die auch in unserem Falle benutzt wurde, obwohl Rammelsberg[2] dem Discrasit die Formel Ag_6Sb und Ag_3Sb, Sandberger[3] aber die Formel Ag_4Sb zuschreibt.

Dr. A. Brand[4] fand bei einer aus dem Gestübbe der Bleiöfen zu Mechernich stammenden Substanz Blättchen von eisengrauer Farbe und tesseraler Krystallform mit skelettartiger Ausbildung nach O. Die Analyse ergab in einem Falle 32·80% Sb, 19·32% Pb, 41·25% Cu, 4·60% Ni, 0·48% Co, 0·27% Fe, 0·66% S. Aus dieser und den anderen analogen Analysen schliesst Dr. Brand nach Abzug von FeS, Cu_2S, NiSb, CoSb auf zwei Substanzen mit den Formeln PbSb und Cu_6Sb.

Erstere Formel wurde auch in unserem Falle angenommen, wo sie ja ihr Analogon in Cu_2Sb findet.

Die Formel Cu_6Sb gibt auch A. Firket[5] bei einer Analyse von Blättchen, welche oberflächlich beim Umschmelzen von Hartblei auf der Hütte Sclaigneaux entstanden waren, an.

In unserem Falle lässt sich jedoch diese Formel nicht anwenden. Bei der Speise von Brixlegg würden nämlich circa 24% Sb bei Annahme der Formel Cu_6Sb ungebunden bleiben.

[1] Groth, Tab. Übers. der Min. nach ihren kryst.-chem. Beziehungen. III. Aufl., S. 23.

[2] Rammelsberg. N. J. d. Min. 1865, S. 477.

[3] Sandberger, N. J. d. Min. 1869, S. 315.

[4] Dr. Albano Brand, Zusammensetzung und Krystallform einiger Producte aus dem Bleihüttenbetriebe. Groth, Z. f. Kr. XVII, 1890, S. 266.

[5] Siehe Groth, Z. f. Kr. XIII, 1888, S. 420.

Der Schwefel, den Dr. Brand in weit geringerer Menge vorfand, wird sowohl von ihm, als auch von uns in isomorpher Vertretung mit Sb in die Formel eingeführt.

Nach Analogie mit dem Domeykit Cu_3As wäre vielleicht zu erwarten gewesen, der vorliegenden Verbindung käme die Formel Cu_3Sb zu. Allein dann blieben noch immer mindestens 9% Sb ungebunden, ohne dass der Schwefel berücksichtigt würde.

Obwohl Brand's und Firket's Formel Cu_6Sb ihre Stütze in den Reihen Whytneit Cu_9As, Algodonit Cu_6As, Domeykit Cu_3As hat, obwohl A. Laist und F. H. Norton[1] im Horsfordit eine Substanz fanden, deren chemische Formel zwischen Cu_5Sb und Cu_6Sb schwankt; — für die vom Autor untersuchte Substanz lässt sich trotz der einladenden Aufeinanderfolge in obiger Reihe weder Cu_6Sb noch Cu_3Sb als Formel annehmen. Übrigens kann auch die Constitution Cu_3Sb_2 unserer Speise nicht zukommen.

Synthetische Versuche[2] ergaben zwar ein Product, dessen Zusammensetzung auf die Formel Cu_3Sb_2 hindeuten würde, aber bei Annahme obiger Formel ergäbe sich ein Überschuss von $10^1/_4$% ungebundenen Kupfers, was, da freies Kupfer im Analysenmaterial nirgends zu finden war, den gefundenen Thatsachen widerspricht. Selbst wenn der gesammte Schwefel an Kupfer als Cu_2S gebunden würde, so bliebe ausser dem gesammten Blei noch $6^1/_4$% freies Kupfer, wenn Cu_3Sb_2 angenommen würde.

§. 7. Aussehen der Blättchen. Betrachtet man die Blättchen, so fällt vor Allem auf, dass Ober- und Unterseite verschieden sind. Die Seite, welche wir fernerhin als Oberseite bezeichnen wollen, zeigt ein gefiedertes Aussehen (siehe Fig. 6, 7 und 8 der Tafel). Wir sehen eine Hauptrippe, welche offenbar die Hauptwachsthumsrichtung charakterisirt und welche in eine lancettenartige Spitze des Blättchens endet. Senkrecht darauf stehen Nebenrippen, welche am vorderen Ende des Blättchens zunächst nur als schwach erhabene, rundliche Auszackungen

---

[1] Groth, Z. f. Kr. XVII, S. 400.

[2] Vergl. §. 12.

entwickelt sind. Weiter nach rückwärts erhalten diese Ausbuchtungen immer deutlicher den Charakter von Lancetten. Gleichzeitig verlängern sich ihre erhabenen Rücken gegen die Hauptleiste und schliessen sich endlich dieser an. Auf diese Weise entsteht ein Gitterwerk solcher Leisten.

An manchen Blättchen zeigen sich andere Wachsthumserscheinungen. Die Hauptleiste, an der Spitze noch regelmässig, verbreitert sich plötzlich und führt eine Wiederholung der Lancette herbei. Manchmal wiederholt sich dieser Vorgang und die Folge davon sind dann federartige Streifungen parallel der Contour der Blättchenspitze.

Die Lancetten haben zumeist ein sehr spitzes Aussehen. Bei näherer Betrachtung jedoch wird bald klar, dass sie in einen stumpfen Winkel enden, dessen Schenkel in allmäliger Rundung in die Wachsthumsrichtung übergehen. Mitunter findet sich auch eine bauchige Erweiterung der Lancette in der Richtung der Nebenrippen. Diese Verhältnisse soll Fig. 9 anschaulich machen. Eine Messung der spitzen Lancetten ist durch die continuirliche Rundung unmöglich gemacht.

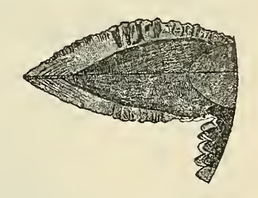


Fig. 9 (14/1).

An den Enden der Nebenrippen finden sich aber manchmal stumpfe, messbare Winkel. Hie und da zeigen sich dann auch gerade Abstumpfungen. Wiederholen sich solche Enden, so führt dies zu einem gegliederten, treppenartigen Aufbau, wie dies bei Krystall 3 (siehe die Fig. 18 auf S. 291) der Fall war.

Eine der merkwürdigsten Eigenschaften der Blättchen ist, dass ihre Oberseite (siehe S. 284) von der Unterseite gänzlich verschieden ist. Letztere ist immer glatt und zeigt von den Ausbuchtungen der Oberseite nur die äusseren Contouren, nie Rippen.

Auffallend ist ferner die Erscheinung, dass Ätzfiguren nur auf der Unterseite erzeugbar sind.

§. 8. Spaltbarkeit der Blättchen. Die lamellar entwickelten Krystalle spalten nach Flächen, welche senkrecht auf die Blättchenebene stehen und deren Tracen auf derselben mit der Richtung der Rippen *ll* (siehe Fig. 10) einen Winkel von 45°

einschliessen. Da die Bruchränder schwach gekrümmt verlaufen, und gegen den Durchschnittspunkt bedeutend von ihrer ursprünglichen Richtung abweichen, waren die Messungen sehr erschwert.

Es ergeben sich für $a:l$ (siehe beistehende schematische Zeichnung Fig. 10) folgende Werthe, welche an zwei Blättchen als Mittel aus je 7 Beobachtungen gewonnen wurden.

1. $a:l = 46°44'$, $a':l = 44°23'$,

2. $a:l = 45\ 17$ $a':l = 44\ 50$

Der Winkel der beiden Spaltrichtungen aa' ist also innerhalb der Fehlergrenze 90°. Eine directe Messung ergab jedoch wegen der Krümmung der Ränder nur 88°.

Die Resultate der Messungen des Winkels zwischen Blattebene P und Spaltfläche a schwankten bei beiden Spaltflächen zwischen 89° und 91°, der Winkel Pa ist also 90° Beide Spaltrichtungen aa' sind morphologisch ident und es liegt der Schluss nahe, dass wir es mit einer tesseral krystallisirten Substanz zu thun haben. Es erübrigt jetzt zu bestimmen, welche Indices den Spaltrichtungen und der Blättchenebene zukommen.

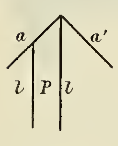


Fig. 10.

Der Octaëder, der sonst häufig als Blattebene bei solchen Bildungen auftritt, kann hier nicht in Betracht kommen, da auf 0 nie eine derartige Lage der Spaltebenen vorhanden sein kann.

Aber auch ∞0 kann mit Rücksicht auf die Spaltverhältnisse nicht als Blättchenebene angesehen werden, da die Spaltflächen senkrecht auf dieselbe stehen. Spaltrichtungen nach dem Würfel können aber nicht gleichzeitig auf ∞0 senkrecht stehen und sich senkrecht kreuzen. Entweder müssten beide oder nur eine um 45° gegen dieselbe geneigt sein. Auch die Verhältnisse der auftretenden Flächen (vergl. §. 10) zeigen eine Symmetrie, welche sich mit der Annahme, dass die Blättchenebene ∞0 sei, nicht vereinbaren lässt.

Allen Bedingungen genügt jedoch die Voraussetzung, dass P (also die Blättchenebene) eine Würfelfläche sei.

Die Spaltflächen können dann entweder ebenfalls Würfelflächen sein oder auch Flächen des Rhombendodecaëders. Aus Gründen, welche im §. 10 entwickelt werden sollen (vergl. Anm. S. 288), wurde die letztere Annahme vorgezogen.

§. 9. Verhalten der Blättchen gegen Lösungsmittel. Ätzt man die Blättchen mit verdünnter Salpetersäure, so erhält man auf der glatten Unterseite Ätzfiguren. Dieselben bilden grabenartige Vertiefungen, deren Längsaxen beiden Spaltrichtungen parallel laufen, und zwar in regelloser Vertheilung ohne Bevorzugung einer Spaltrichtung. Ihre Gestalt ist in Fig. 11 schematisch wiedergegeben. Die Kanten a und c sind um 45° gegen die Kanten b geneigt und wurden 20 Messungen daran vorgenommen, deren Mittel 44°56′ ergab. Eine Messung der

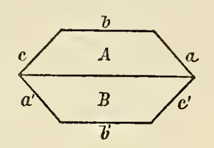


Fig. 11.


Fig. 12.

Neigung der Flächen A und B war nicht möglich, da keine Reflexe zu erhalten waren. Ein Versuch, durch die Tiefenmessung der Ätzgruben mittelst des Mikroskopes den Winkel zu ermitteln, führte zu keinem Resultate. Eine starke Vergrösserung war wegen unzureichender Beleuchtung der Ätzgruben

nicht anwendbar, und bei dem benützten Objective 4 (Fuess) erschienen Ränder und Tiefe meinem Auge in gleicher Schärfe.

Die Fig. 12 und 13 stellen solche geätzte Blättchen dar.[1]

Aus dem Vergleiche der Spaltrichtung mit den Umrissen der Ätzfiguren ergibt sich, dass die letzteren den Combinations-

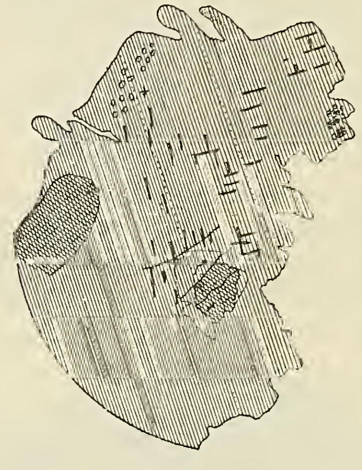


Fig. 13.

kanten von $\infty O \infty$ und ∞O entsprechen, mit einer Verzerrung nach der Spaltungstrace.

§. 10. Messungen. Messbare Flächen sind nur wenige vorhanden. Die Resultate,[2] welche sich an vier Krystallen ergaben, sind in nebenstehender Tabelle zusammengestellt, hiebei wurde die Rechnung unter der Annahme, die Blattebene sei Würfelfläche, geführt[3] (vergl. Fig. 14).

---

[1] Bei Fig. 12 überwiegt die Längsrichtung der Grübchen so sehr, dass sie wie senkrecht aufeinanderstehende Striche zu sehen sind.

[2] Der Winkel der Flächen mm' wurde mit dem Fuess'schen Mikroskope (Objectiv 4) als ebener Winkel, die übrigen nach Angabe von Prof. Schrauf (Z. f. Kr., 1892, B. 20, S. 90—92) am Goniometer mit Benützung eines Pankrat'schen Mikroskopes statt eines Beobachtungsfernrohres gemessen.

[3] Wie schon im §. 8, S. 287, angegeben wurde, ist es auch möglich, die Spaltflächen als Flächen von (100) anzunehmen. In diesem Falle erhalten die Flächen folgende Indices: $P = 001$, $T = 110$, $m = 510$, $s = 111$, $r = 447$, $u = 227$, $v = 225$, $o = 10.2.3$, $q = 5.1.17$, gerechnet $u : P = 22°$,

Nr. des Krystalls	Flächen-Bezeichn.	Symbole	Winkel gemessen	Winkel gerechnet	Anzahl der Beobacht.	Mittlerer Fehler einer Beob.
1	$m:P$	320 : 001	90°	90°	1	
	$m:m'$	320 : 3$\bar{2}$0	69 02'	67 23'	10	31'
	$o:P$	321 : 001	73 12	74 29$^1/_2$	2	7
	$q:P$	3.2.12 : 001	16 24	16 35	6	7
2	$m:m'$	320 : 3$\bar{2}$0	67°49'	67°23'	4	1°19'
	$m:T$	320 : 100	33 50	33 41	10	1 37
	$s:P$	302 : 001	56 20	56 18$^1/_2$	5	1 07
3	$r:P$	405 : 001	39°19'	38°39$^1/_2$'	11	48'
	$s:P$	302 : 001	57 22	56 18$^1/_2$	11	14
4	$u:P$	025 : 001	22°44'	21°48'	13	1°07'
	$v:P$	035 : 001	30 22	30 58	16	1 06
	$r:P$	045 : 001	39 04	38 39$^1/_2$	18	34
	$s:P$	032 : 001	56 20	56 18$^1/_2$	17	53
	$u':P$	025 : 001	22°32'	21°48'	9	
	$'u:P$	0$\bar{2}$5 : 001	22 53	21 48	4	
	$v':P$	035 : 001	30 49	30 58	9	
	$'v:P$	0$\bar{3}$5 : 001	29 47	30 58	7	
	$r':P$	045 : 001	39 05	38 39$^1/_2$	9	
	$'r:P$	0$\bar{4}$5 : 001	39 03	38 39$^1/_2$	9	
	$s':P$	032 : 001	56 21	56 18$^1/_2$	8	
	$'s:P$	0$\bar{3}$2 : 001	56 19	56 18$^1/_2$	9	

$r:P = 38°56^1/_2'$, $o:P = 73°37'$, $s:P = 54°44'$ (vergl. Projection Fig. 15), $m:m'$ behält denselben Werth.

Allein die schlechte Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung bei der Fläche $s = (111)$, sowie die complicirten Indices für o und q gaben die Veranlassung, diese Annahme trotz der anscheinend richtigeren Erklärung der Spaltflächen und des sporadischen Auftretens der Fläche T fallen zu lassen. Um jedoch eine leichte Orientirung auch nach dieser zu ermöglichen, erhielten 302 und 320 in Fig. 14 verschiedene Bezeichnungen.

Wegen der starken Rundung der Flächen können die Messungen (Schimmermessungen) nur einen sehr approximativen Werth haben und lassen bei der Rechnung der Indices einen grossen Spielraum (bis zu 2°). Die Indices sind daher nur angenähert giltig.

Legt man die gefundenen Flächen in eine allgemeine Projection (siehe Fig. 14 und 15), so erhält man ein Bild, welches

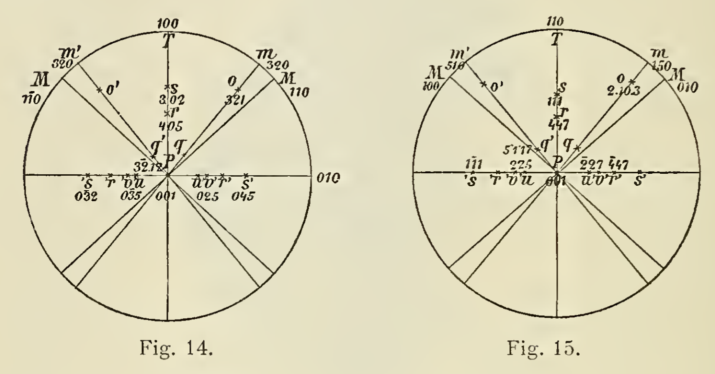


Fig. 14. Fig. 15.

am ehesten dem eines tesseralen Körpers entspricht, dessen Flächen nicht holoëdrisch entwickelt sind.

An Krystall 1 (siehe Fig. 16) finden wir die zwei Flächen *m* und *m'*, welche senkrecht auf die Blättchenebene stehen und daher in die Zone fallen, in welcher die beiden Spaltebenen (*M* und *M'*) liegen. Sind die Spaltflächen = 110 und $1\bar{1}0$, so müssen die Flächen *m* und *m'* 320 respective $3\bar{2}0$ sein (gemessen 69°02', gerechnet 67°23').

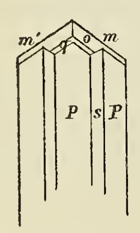


Fig. 16.

Obgleich hier eine grosse Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung vorliegt, so steht dieselbe der Annahme der obigen Indices doch nicht hindernd entgegen, da am Krystall 2 ein dem gerechneten Winkel bedeutend näher stehender Werth (67°49') gefunden wurde. Würde man das trimetrische Krystallsystem statt des tesseralen annehmen, so würde das aus obigem Winkel (69°02') gerechnete Verhältniss $a : b = 0 \cdot 6877 : 1$ dem des Akanthites 0·6886 : 1 (Dauber) nahekommen, dessen Prismenwinkel nach Dauber zwischen 68°44' und 70°56' liegt. Unsere Ansicht, dass wir für die vorliegenden Blättchen das tesserale Krystall-

system anzunehmen haben, wird eben dadurch noch bekräftigt, da Krenner[1] ebenfalls den vorerwähnten Akanthit auf das reguläre System zurückführt.

An diesem Krystall sind noch die Flächen 0 und q, letztere wegen ihres hohen Index, zu erwähnen.

In Krystall 2 (Fig. 17) ist der Lancettenwinkel 67°49′ (vergl. oben). Bemerkenswerth ist hiebei, dass dieses Lancettenende durch 100 gerade abgestumpft ist. Was die domatische Fläche s anbelangt, so wäre dieselbe nach der tesseralen Formenlehre zur Form m gehörig, da aber dies nach der zweiten Auffassung (vergl. Anm. S. 289) nicht der Fall wäre, so wurde die verschiedene Benennung der zwei Flächen s und m beibehalten.

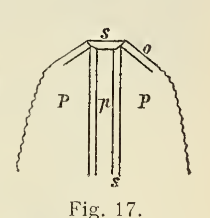


Fig. 17.

Krystall 3, welcher ein gegliedertes Aussehen besitzt (vergl. Fig. 18, siehe auch S. 285), weist in der Zone 001 : 100 auch noch die Fläche r auf (r : 001 = 39°19′). Derselbe Winkel tritt auch in der Zone 001 : 010 auf.

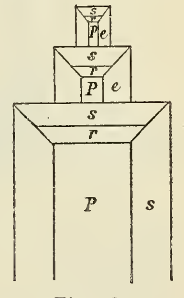


Fig. 18.

In Krystall 4 (vergl. Fig. 19) wurden die Böschungswinkel der Leiste gemessen, welchen die Indices 025, 035, 045 und 032 genügen.

Dem Leser der vorhergehenden Zeilen wird es nicht entgangen sein, dass das tesserale System nur als erste Annäherung zur Bestimmung der Formenlage angenommen wurde. Bestimmtes über das Krystallsystem unserer Substanz kann aber erst dann ausgesagt werden, wann besser ausgebildete Krystalle, als hier zur Verfügung standen, gefunden und untersucht worden sind.

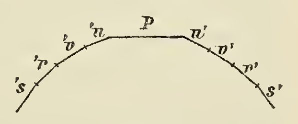


Fig. 19.

§. 11. Bildung dieser Antimon-Kupferspeise. Über das Fahlerzschmelzen, bei dem diese Speise zufällig entstand, entnehme ich den theils schrift-

[1] Groth, Z. f. Kr. B. XIV, 1888, S. 388.

lichen, theils mir von Herrn Hüttenverwalter Nekvapil in Brixlegg mündlich ertheilten Belehrungen Folgendes:

In Brixlegg werden die zu Kitzbüchel, Schattberg, Kogl und Matzenköpfl gewonnenen Erze verhüttet. Hiebei werden die silberreicheren Fahlerze separat verschmolzen.

Im Jahre 1880 fielen bei einer solchen Fahlerzcampagne zwei Speisen, eine violette und eine gelbe, deren Analysen, von Herrn Hüttenverwalter Nekvapil ausgeführt, folgende Resultate gaben.

Grundstoff	violette[1]	gelbe[2]
Cu	41·05 %	11·15%
Fe	8·61	40·96
Co, Ni	1·28	1·69
Ag	0·975	0·16
Sb	43·36	28·95
As	1·56	6·25
S	1·46	10·11

Eine Substanz, welche dem sogenannten Glimmerkupfer[3] entspricht, ist nicht vorhanden.

Im Jahre 1890 wurde eine ähnliche Fahlerzschmelze vorgenommen, wobei ein sogenannter Ofenbär entstand. Aus diesem stammt das Materiale, welches mir zur Verfügung stand. Bezüglich des Vorganges bei der Bildung dieses Bären theilt der Herr Hüttenverwalter folgendes mit:

»...Was die violette Speise anbetrifft, so ist dieselbe gefallen bei der im Jahre 1890 stattgefundenen Schmelzung der Antimon-Fahlerze im Hochofen auf Lech (Stein). Als nämlich nach 62-tägiger Ofencampagne im November der Hochofen wegen Versagung des Lechstiches in Folge des entstandenen starren Ansatzes im Gestübbe-Tiegel des gemauerten Ofengestelles (siehe Fig. 20) (derselbe dient zur Aufnahme der erschmolzenen Massen) ausgeblasen worden war, wurde nach

---

1 Ungefähr $Fe_9Cu_{32}Sb_{18}AsS_2$.

2 Ungefähr $Fe_{15}Cu_3Sb_5As_2S_6$.

3 Rammelsberg, Metallurgie. Berlin, 1850, S. 211.

vollzogener Abtragung der Gestellmauerung zur Zerkleinerung des ungefähr 30 *q* schweren Ansatzes *A* geschritten«.

»Hiebei ergab sich, dass derselbe aus drei verschiedenen und von einander genau abgesonderten Producten zusammengesetzt war. Der unterste Theil *s* war die in Rede stehende violette Speise, das Mittelstück s_1 bestand aus einer speisgelben, glänzenden Speise und der oberste Theil s_2 war nichts anderes als mit Lechschnürchen durchzogene Schlacke. Alle drei Trümmer waren spröde und liessen sich leicht zerkleinern«.

»Zähes, metallisches Eisen, welches sonst bei den sogenannten Ofensäuen (Bären) stets den Hauptbestandtheil bildet, war nicht vorhanden. Dieselbe Bildung ergab sich auch bei der Schmelzung der Fahlerze im Jahre 1880«...

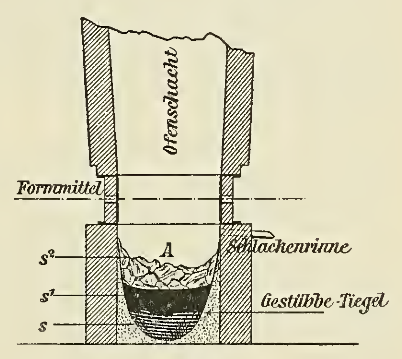


Fig. 20.

»...Zu bemerken wäre, dass in beiden Fällen die gelbe Speise, welche kupfer- und antimonärmer, aber eisen- und arsenreicher ist, nicht in krystallisirter Form vorhanden war«...........

Aus diesen Erklärungen des Herrn Hüttenverwalters kann man folgende Schlüsse über die Bildung der Speise machen:

Der grösste Theil des Antimons verband sich mit dem Kupfer und lagerte sich als schwereres Product zu unterst ab. Da die Speise aber ziemlich leicht schmelzbar ist, so blieb sie offenbar auch nach beendeter Campagne einige Zeit in flüssigem Zustande. Die obere gelbe Speise aber war, theils weil sie künstlich abgekühlt worden war, theils weil sie wegen ihres grösseren Eisengehaltes schwerer schmelzbar ist, bereits fest geworden. Sie bildete dann eine starre Decke, unter der die violette Speise langsam erstarrte.

Durch daraus folgende Contraction entstanden Risse und Klüfte, theils in vertical-radialer, theils in horizontaler Richtung.

Unter der gelben Speise blieb natürlich ebenfalls ein Hohlraum.

Beim Erstarren schieden sich aus der Masse die absorbirten Gase ab. Vielleicht waren auch dampfförmige Antimonverbindungen, sowie Bleidämpfe, die bei jener Temperatur noch bestehen konnten, vorhanden.

Alle diese Producte konnten aber wegen der festen Decke, die von der gelben Speise gebildet wurde, nicht entweichen, mussten sich in den Höhlungen ansammeln und durch ihre Spannkraft ein Zusammensinken der Masse verhindern. Es wäre nun leicht erklärlich, dass durch Einwirkung von Antimondämpfen aus der Grundmasse, die noch etwas Kupfer im Überschusse enthielt, die Verbindung Cu_2Sb auskrystallisirte.

Wir finden ja einen ähnlichen Vorgang, wenn wir Kupfer mit Schwefel bei der Verdampfungstemperatur des letzteren behandeln, wo sich plötzlich die kleinen Octaëder von Cu_2S bilden.

Das einzige Hinderniss für diese Erklärung bildet die grosse Übereinstimmung zwischen der Zusammensetzung der Grundmasse und der der Blättchen.

Trotzdem ist aber eine Entstehung durch directes Auskrystallisiren aus dem Schmelzflusse nicht anzunehmen. Die Blättchen sitzen nie auf der Grundmasse selbst auf und sind stets frei von anhaftenden Partikeln derselben, so dass eine pneumatogene Bildung das Wahrscheinlichste wäre.

Allein wie mir bei meinem Besuche in der k. k. Hütte zu Brixlegg Herr Hüttenverwalter Nekvapil mündlich mittheilte, kann bei der Bildung der Blättchen keine so hohe Temperatur geherrscht haben, dass die Verbindung Cu_2Sb sich in dampfförmigem Zustande hätte befinden können.

Es wäre ferner möglich, dass durch das Entweichen absorbirter Gase beim Erstarren ein oberflächliches Schäumen eingetreten ist. Durch Krystallisiren des Schaumes entstanden dann die Blättchen. Für diese Bildungsart spricht die lockere Masse, auf der die Blättchen sitzen.

Die Tropfen von gediegenem Blei aber können unmöglich durch Spratzen der Grundmasse entstanden sein, da letztere nirgends als secundäres Product anzutreffen ist. Sie müssen vielmehr Condensationsproducte von Dämpfen sein, welche sich in kleinen Tropfen niederschlugen. Dieselben sammelten sich

dann zu grösseren Schmelzkugeln. Gewiss ist, dass ein einfaches Krystallisiren aus dem Schmelzflusse nicht stattgefunden haben kann, sondern dass auf jeden Fall gasförmige Producte dabei eine Rolle spielten.

Dehnt man, wie dies von vielen Seiten geschieht, den Begriff »pneumatogen« auf alle Entstehungsarten aus, bei welchen Dämpfe und deren Condensationsproducte thätig sind, so lässt sich diese Bezeichnung auch in unserem Falle anwenden.

§. 12. Künstliche Reproduction. Um die untersuchte Substanz synthetisch zu erzeugen, wurden mehrere Versuche gemacht.

Kupfer und Antimon im Verhältnisse 4:1 zusammengeschmolzen, gab einen eisengrauen, harten und etwas abplattbaren Regulus. Dessen Analyse ergab 78·6% Cu und 20·0% Sb, also ein Verhältniss, das dem von Dr. Brand aufgestellten Cu_6Sb nahekommt.

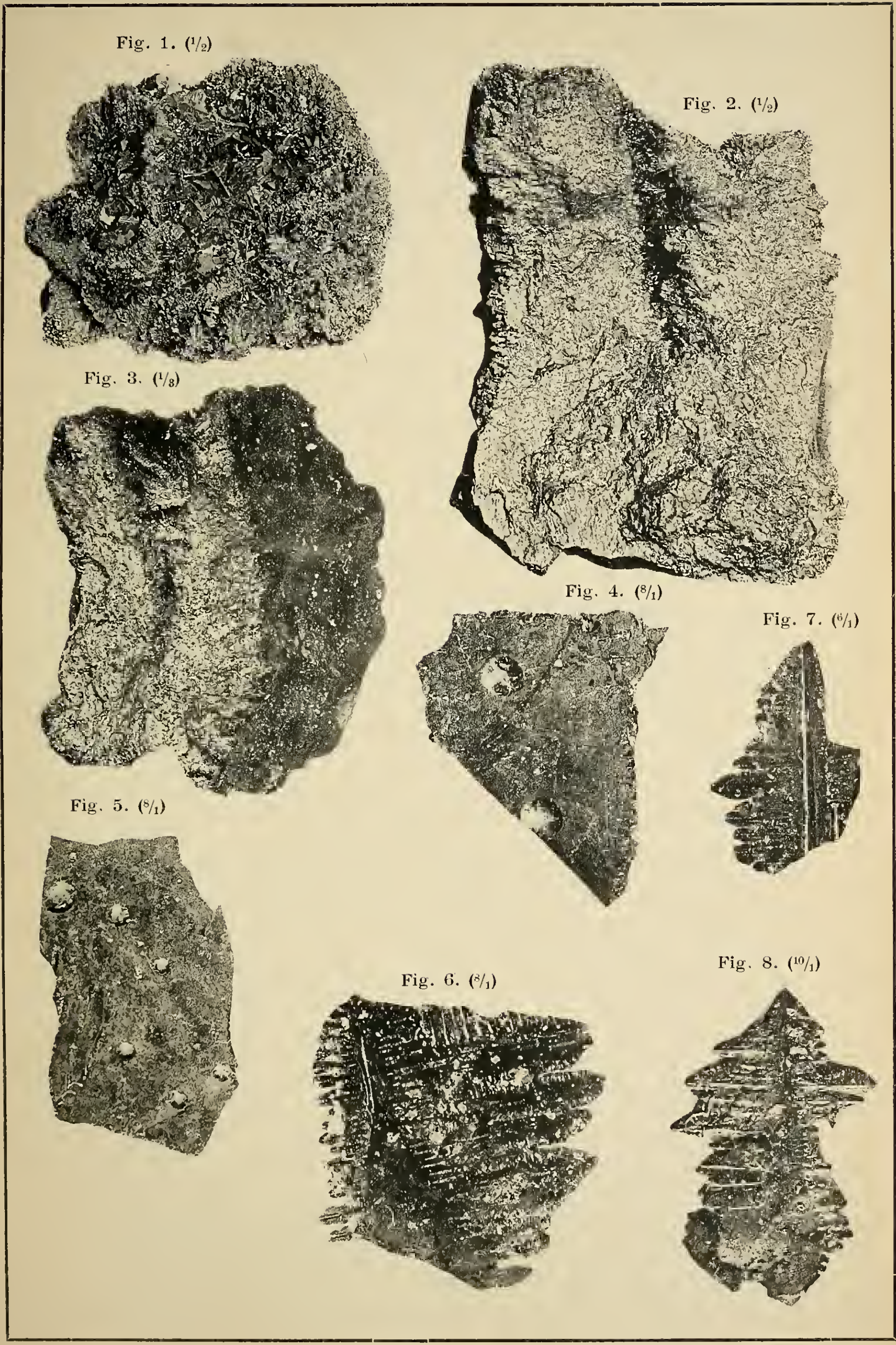
Hierauf wurden 10·745 *g* Kupfer in Form eines dicken Bleches mit 10·837 *g* Antimon unter einer Kochsalzdecke theils auf dem Gebläse, theils über dem Maste'schen Brenner im Chamottetiegel zusammengeschmolzen. Ein Theil des Antimons war als Valentinit auskrystallisirt. Das Schmelzproduct war eine grobkrystallinische Masse von violetter Farbe, welche unserer Speise glich. An der Oberfläche liessen sich deutlich krystallisirte Blättchen erkennen, die aber in der Schmelzmasse selbst sassen. In einem Hohlraume waren sie sogar als Druse ausgebildet. Das specifische Gewicht dieses Schmelzproductes war 8·01, annähernd gleich dem der Fahlerzspeise; seine Härte = 3. Eine Analyse mit 0·9265 *g* desselben ergab 45·7% Cu und 54·5% Sb, nahe einer Verbindung Cu_8Sb_5. Diese Differenz gegen Cu_2Sb dürfte von ungebundenem Antimon herrühren, welches zwischen den einzelnen Blättchen der krystallinischen Masse unverändert erhalten blieb.

Aus diesen Verhältnissen[1] ergibt sich, dass die violette Speise, welche Gegenstand der Untersuchung war, einem künstlich erzeugbaren Schmelzproduct entspricht und die Formel Cu_2Sb besitzt, wobei Ag, Pb, S vicariirend eintreten. —

[1] Vergl. auch Gmelin, Handb. d. Chemie, IV. Aufl., 1844, III, S. 444 und Berzelius, Lehrb. d. Chemie, III. Aufl., 1834, III, S. 312.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinen wärmsten Dank auszusprechen: Einem Hohen k. k. Ackerbau-Ministerium für die gnädige Erlaubniss zum Besuche und zum Studium der k. k. Hütte zu Brixlegg, ferner dem Herrn k. k. Oberbergrath Göbl in Wien, sowie den Herren der k. k. Berg- und Hüttenverwaltung in Brixlegg, Herrn Vorstand Oberbergrath Čermák, Herrn Hüttenverwalter Nekvapil, sowie Herrn Bergverwalter A. v. Koschin für ihre freundlichen Unterweisungen; ferner dem Herrn Director der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren, Herrn Regierungsrath Prof. Dr. J. M. Eder, sowie Herrn Prof. Valenta für die Ausführung einiger Mikroskop-Photographien; ferner Herrn Prof. Dr. Weidel und Herrn Dr. Herzig für gelegentliche Rathschläge; insbesondere aber Herrn Prof. Dr. A. Schrauf, unter dessen Leitung die ganze Arbeit durchgeführt wurde.

C. Hlawatsch: Neue Kupfer-Antimonverbindung.



Lichtdruck von Max Jaffe, Wien.